

Composition, useful to manufacture dichloropropanol and epichlorohydrin, which is useful to manufacture e.g. epoxy resins, glycidyl ethers, glycidyl esters and products used as coagulants, comprises glycerol and cyclic oligomer of glycerol

Publication number: FR2929611 (A1)

Publication date: 2009-10-09

Inventor(s): GILBEAU PATRICK [BE] +

Applicant(s): SOLVAY [BE] +

Classification:

- international: C07C29/62; C07C29/76; C07C31/22; C07C31/36; C07D301/26; C07D303/08; C07D303/12; C08G59/02; C07C29/00; C07C31/00; C07D301/00; C07D303/00; C08G59/00

- European: C07C29/62; C07C29/76; C07C29/88; C07D301/26; C07D303/08

Application number: FR20080052206 20080403

Priority number(s): FR20080052206 20080403

Abstract of FR 2929611 (A1)

Composition (I) comprises glycerol and at least one cyclic oligomer of glycerol (0.01-20 g/kg of (I)). Independent claims are included for: (1) a process-1 for preparing (I) comprising: (a) subjecting a composition comprising glycerol (content of cyclic oligomer of glycerol is less than 0.01 g/kg of composition), to a heating operation at ≥ 25 [deg] C to less than 180[deg] C, in the presence of a basic agent; (b) subjecting the composition obtained at the end of step (a), to a distillation operation or to an evaporation operation, in order to obtain as a distillate or as an evaporate; and (c) optionally subjecting one fraction of the composition obtained at the end of step (b), to at least one purification treatment to obtain (I); (2) a process-2 for manufacturing dichloropropanol, comprising reacting (I) or glycerol with a chlorinating agent in a reaction medium, where the ratio of cyclic oligomers of glycerol and of the sum of the quantities of glycerol and of cyclic oligomers of glycerol, is 0.01-20 g/kg; (3) a process-3 for manufacturing epichlorohydrin comprising the process-2 as above, per se, in which the dichloropropanol obtained is subjected to a dehydrochlorination reaction; (4) an epichlorohydrin obtained by the process-3; and (5) a process-4 for manufacturing epoxy resins, glycidyl ethers, glycidyl esters, glycidyl amides, glycidyl imides, glycidyl amines or products that can be used as coagulants, water-resistant resins, cationization agents, flame retardants, ingredients for detergents, epichlorohydrin elastomers, halogenated polyethers-polyols or monochloropropanediol, preferably 3-chloro-1,2-propanediol, comprising the process-3 as above, per se, in which the epichlorohydrin is subjected to a reaction with at least one compound of monoalcohols, monocarboxylic acids, polyols, polyamines, amino alcohols, polyimides, polyamides, polycarboxylic acids, ammonia, amines, polyaminoamides, polyimines, amine salts, phosphoric acid or its salts, phosphorus oxychlorides, phosphoric acid esters, phosphonic acids or its esters or salts, phosphinic acids or its esters or salts, phosphine oxides, phosphines, ethoxylated alcohols and/or alkylene or phenylene oxides, in which the epichlorohydrin is subjected to a homopolymerization reaction, a reaction of oligomerization, co-oligomerization, condensation, dehydrochlorination and hydrolysis, with water, or with a di- or polyhydroxylated compound which may optionally be halogenated and/or have ether oxide bonds and/or double bonds capable of being halogenated in a subsequent stage, and where epichlorohydrin is subjected to a reaction with water.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication : **2 929 611**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **08 52206**

⑤① Int Cl⁸ : **C 07 C 31/22** (2006.01), C 07 C 29/76, 31/36, 29/62,
C 07 D 303/08, 301/26, 303/12, C 08 G 59/02

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②② Date de dépôt : 03.04.08.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 09.10.09 Bulletin 09/41.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : **SOLVAY SA Société anonyme belge**
— BE.

⑦② Inventeur(s) : **GILBEAU PATRICK.**

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : **SOLVAY SA.**

⑤④ **COMPOSITION COMPRENANT DU GLYCEROL, PROCEDE POUR SON OBTENTION ET SON UTILISATION
DANS LA FABRICATION DE DICHLOROPROPANOL.**

⑤⑦ L'invention se rapporte à un composition comprenant
du glycérol et au moins un oligomère de glycérol, à un pro-
cédé d'obtention de la composition, et à son utilisation dans
la fabrication de dichloropropanol et de produits dérivés
comme l'épichlorhydrine et les résines époxy.

FR 2 929 611 - A1



Composition comprenant du glycérol, procédé pour son obtention et son utilisation dans la fabrication de dichloropropanol

La présente invention se rapporte à une composition comprenant du glycérol (1,2,3-propanetriol), à un procédé pour son obtention et à l'utilisation de la composition dans la fabrication de dichloropropanol et de produits dérivés comme l'épichlorhydrine et les résines époxy.

5 Le dichloropropanol, par exemple, est un intermédiaire réactionnel dans la fabrication de l'épichlorhydrine et des résines époxy (Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1992, Vol. 2, page 156, John Wiley & Sons, Inc.).

10 Selon des procédés connus, on peut obtenir le dichloropropanol notamment par hypochloration du chlorure d'allyle, par chloration de l'alcool allylique et par hydrochloration du glycérol. Ce dernier procédé présente l'avantage que le dichloropropanol peut être obtenu au départ de matières premières fossiles ou de matières premières renouvelables et il est connu que les ressources naturelles pétrochimiques, dont sont issues les matières fossiles, par exemple le pétrole, le
15 gaz naturel ou le charbon, disponibles sur la terre sont limitées.

Ce dernier procédé présente toutefois une sélectivité qui laisse à désirer avec pour conséquence la formation de sous-produits lourds qu'il est nécessaire d'éliminer.

20 L'invention vise à remédier à ce problème en fournissant une composition comprenant du glycérol et au moins un oligomère de glycérol en une teneur supérieure ou égale à 0,01 et inférieure ou égale à 20 g d'oligomère/kg de composition. L'invention se rapporte donc à une composition comprenant du glycérol et au moins un oligomère de glycérol en une teneur supérieure ou égale à 0,01 et inférieure ou égale à 20 g d'oligomère/kg de composition.

25 Une des caractéristiques essentielles de la présente invention réside dans la teneur faible en oligomères de glycérol dans la composition de glycérol utilisée comme matière première dans la fabrication de dichloropropanol.

Il a en effet été trouvé que la présence de produits lourds dans le glycérol contribue à la formation de sous-produits lourds dans le procédé de fabrication
30 du dichloropropanol par hydrochloration de glycérol, cette contribution pouvant entraîner une augmentation de la fréquence des opérations de purge du procédé.

Dans la composition selon l'invention, la teneur en glycérol est généralement supérieure ou égale à 500 g de glycérol par kg de composition, souvent supérieure ou égale à 750 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 900 g/kg, communément supérieure ou égale à 950 g/kg et particulièrement
5 supérieure ou égale à 990 g/kg.

Par oligomère de glycérol, on entend désigner un composé résultant de réactions de condensation entre au moins deux molécules de glycérol.

Dans la composition selon l'invention, l'oligomère de glycérol est généralement un composé résultant de réactions de condensation entre au moins
10 2 molécules de glycérol (dimère), et au plus 7 molécules de glycérol (heptamère), souvent au plus 6 molécules de glycérol (hexamère), fréquemment au plus 4 molécules de glycérol (tétramère) et plus spécifiquement au plus 3 molécules de glycérol (trimère).

Dans la composition selon l'invention, l'oligomère de glycérol est souvent
15 un composé résultant de réactions de condensation entre deux molécules de glycérol.

Dans la composition selon l'invention, l'oligomère de glycérol peut être sélectionné parmi les oligomères de structure linéaire, de structure ramifiée, de structure cyclique, et les mélanges d'au moins deux d'entre eux.

20 Par oligomères de structure linéaire, on entend désigner des oligomères dans lesquels tous les atomes de carbone sont situés dans une seule et même chaîne d'atomes, qui ne constitue pas un cycle.

Par oligomères de structure ramifiée, on entend désigner des oligomères dont les atomes de carbone sont situés dans au moins deux chaînes d'atomes.

25 Par oligomères de structure cyclique, on entend désigner des oligomères dont au moins une partie des atomes de carbone sont situés dans au moins un cycle. Le nombre d'atomes constituant le cycle est généralement supérieur ou égal à 6, souvent supérieur ou égal à 7 et parfois supérieur ou égal à 8. Le nombre d'atomes constituant le cycle est généralement inférieur ou égal à 20. Le
30 cycle comprend généralement au moins deux atomes d'oxygène et souvent au moins 2 atomes d'oxygène. Les oligomères de glycérol de structure cyclique contenant un seul cycle constitué de 6, 7 ou 8 atomes, dont 2 des atomes sont des atomes d'oxygène conviennent bien.

Dans la composition selon l'invention, l'oligomère de glycérol est de
35 préférence sélectionné parmi les dimères de glycérol, les trimères de glycérol et les tétramères de glycérol, et les mélanges d'au moins deux d'entre eux.

Dans la composition selon l'invention, l'oligomère de glycérol est fréquemment un dimère de glycérol.

Dans la composition selon l'invention, le dimère de glycérol est souvent un mélange du dimère de structure linéaire, d'au moins un dimère de structure ramifiée et d'au moins un dimère de structure cyclique. Le dimère de structure cyclique comprend généralement au moins un cycle et souvent un seul cycle. Le cycle comprend généralement 6 atomes, souvent 7 atomes et fréquemment 8 atomes, dont deux atomes sont des atomes d'oxygène et le reste des atomes de carbone.

L'oligomère de glycérol est souvent un mélange de 3-(2,3-dihydroxy-propoxy)-propane-1,2-diol, de 3-(2-hydroxy-1-hydroxyméthyl-éthoxy)-propane-1,2-diol, de 2-(2-hydroxy-1-hydroxyméthyl-éthoxy)-propane-1,3-diol), de cis- et trans-2,5-bis-hydroxyméthyl-1,4-dioxane, de cis- et trans-2,6-bis-hydroxyméthyl-1,4-dioxane, de cis- et trans-6-hydroxy-2-hydroxyméthyl-1,4-dioxépane, et de cis- et trans-3,7-dihydroxy-1,5-dioxocane.

Dans la composition selon l'invention, l'oligomère de glycérol est souvent un oligomère de diglycérol de structure cyclique.

Dans la composition selon l'invention, l'oligomère de glycérol est souvent sélectionné parmi les dimères de glycérol de structure linéaire, les dimères de glycérol de structure ramifiée et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.

Dans la suite de l'exposé, les oligomères de glycérol seront également appelés polyglycérols, les dimères, trimères et tétramères de glycérol seront aussi appelés diglycérols, triglycérols et tétraglycérols.

Dans la composition selon l'invention, la teneur en polyglycérol est souvent inférieure ou égale à 10 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 5 g/kg, spécifiquement inférieure ou égale à 2,5 g/kg, particulièrement inférieure ou égale à 1 g/kg, et tout particulièrement inférieure ou égale à 0,1 g/kg. Cette teneur est souvent supérieure ou égale à 0,05 g/kg.

Dans la composition selon l'invention, la teneur en diglycérol est souvent inférieure ou égale à 10 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 5 g/kg, communément inférieure ou égale à 2,5 g/kg, spécifiquement inférieure ou égale à 1 g/kg, et particulièrement inférieure ou égale à 0,1 g/kg. Cette teneur est souvent supérieure ou égale à 0,05 g/kg.

Dans la composition selon l'invention, la teneur en 3-(2,3-dihydroxy-propoxy)-propane-1,2-diol est souvent inférieure ou égale à 10 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 5 g/kg, spécifiquement inférieure ou égale à

2,5 g/kg, communément inférieure ou égale à 1 g/kg, et particulièrement inférieure ou égale à 0,1 g/kg. Cette teneur est souvent supérieure ou égale à 0,05 g/kg.

5 Dans la composition selon l'invention, la somme des teneurs en 3-(2-hydroxy-1-hydroxyméthyl-éthoxy)-propane-1,2-diol et 2-(2-hydroxy-1-hydroxyméthyl-éthoxy)-propane-1,3-diol est souvent inférieure ou égale à 10 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 5 g/kg, communément inférieure ou égale à 2,5 g/kg, spécifiquement inférieure ou égale à 1 g/kg, et particulièrement inférieure ou égale à 0,1 g/kg. Cette teneur est souvent supérieure ou égale à
10 0,05 g/kg.

Dans la composition selon l'invention, la somme des teneurs en cis- et trans-2,5-bis-hydroxyméthyl-1,4-dioxane, cis- et trans-2,6-bis-hydroxyméthyl-1,4-dioxane, cis- et trans-6-hydroxy-2-hydroxyméthyl-1,4-dioxépane, et cis- et trans-3,7-dihydroxy-1,5-dioxocane est souvent inférieure ou égale à 10 g/kg,
15 fréquemment inférieure ou égale à 5 g/kg, communément inférieure ou égale à 2,5 g/kg, spécifiquement inférieure ou égale à 1 g/kg, et particulièrement inférieure ou égale à 0,1 g/kg. Cette teneur est souvent supérieure ou égale à 0,05 g/kg.

La composition selon l'invention contient généralement des diols tels que
20 décrits dans la demande FR 07/56125 au nom de SOLVAY SA, de la page 1, ligne 18, à la page 2, ligne 7.

Les diols sont de préférence choisis parmi le 1,2-éthanediol (éthylène glycol), le 1,2-propanediol (propylène glycol), le 1,3-propanediol, le 1,2-butanediol, le 2,3-butanediol, le 1,4-butanediol ou un mélange d'au moins deux
25 d'entre eux. Le 1,3-propanediol est particulièrement préféré.

Dans la composition selon l'invention, la teneur en diol est généralement supérieure ou égale à 0,001 g diol/kg de composition et inférieure ou égale à 100 g diol/kg de composition. Cette teneur est souvent inférieure ou égale à 90 g/kg, couramment inférieure ou égale à 50 g/kg, fréquemment inférieure ou
30 égale à 10 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 1 g/kg, communément inférieure ou égale à 0,5 g/kg et fréquemment inférieure ou égale à 0,2 g/kg. Cette quantité est souvent supérieure ou égale à 0,005 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 0,01 g/kg, couramment supérieure ou égale à 0,04 g/kg et usuellement supérieure ou égale à 0,1 g/kg.

35 La composition selon l'invention contient généralement des éthers alkylés de glycérol tels que décrits dans la demande WO 2007/144335 au nom de

SOLVAY SA, de la page 2, ligne 6 à la page 3, ligne 25. Les éthers méthylés de glycérol conviennent bien.

La teneur en éthers alkylés de glycérol est généralement inférieure ou égale à 90 g/kg, souvent inférieure ou égale à 50 g/kg, fréquemment inférieure ou égale à 10 g/kg, communément inférieure ou égale à 5 g/kg, usuellement inférieure ou égale à 1 g/kg, plus communément inférieure ou égale à 0,5 g/kg et plus fréquemment inférieure ou égale à 0,2 g/kg. Cette teneur est généralement supérieure ou égale à 0,005 g/kg, fréquemment supérieure ou égale à 0,01 g/kg, souvent inférieure ou égale à 0,04 g/kg et plus fréquemment supérieure ou égale à 0,1 g/kg.

La composition selon l'invention peut également comprendre des mono alcools, tels que les mono alcools décrits dans la demande WO 2007/144335 au nom de SOLVAY SA, de la page 3, lignes 26 à 31.

Ces mono alcools sont généralement présents en une teneur supérieure ou égale à 0,001 g/kg de produit, et souvent supérieure ou égale à 0,01 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure à 20 g/kg de produit et souvent inférieure ou égale à 2 g/kg de produit.

La composition selon l'invention peut également comprendre de l'eau en une teneur généralement supérieure ou égale à 0,1 g/kg et inférieure ou égale à 200 g/kg. Cette quantité est souvent inférieure ou égale à 50 g/kg et fréquemment inférieure ou égale à 20 g/kg.

La composition selon l'invention peut également comprendre au moins un ester alkylique d'acides gras et/ou un ester de glycérol et/ou un sel tels que décrits dans la demande WO 2007/144335 au nom de SOLVAY SA, de la page 5, ligne 12 à 20.

Ces esters sont généralement présents en une teneur supérieure ou égale à 0,01 g/kg de produit, souvent supérieure ou égale à 1 g/kg et fréquemment supérieure ou égale à 5 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure à 50 g/kg de produit, et souvent inférieure ou égale à 30 g/kg de produit et plus souvent inférieure ou égale à 10 g/kg de produit.

Ces sels sont généralement présents en une teneur supérieure ou égale à 0,0005 g/kg de produit, souvent supérieure ou égale à 0,001 g/kg et fréquemment supérieure ou égale à 0,01 g/kg. Cette teneur est généralement inférieure à 10 g/kg de produit, et souvent inférieure ou égale à 1 g/kg de produit et plus souvent inférieure ou égale à 0,1 g/kg de produit.

Les diols, les éthers alkylés de glycérol, les mono alcools, l'eau, les esters alkyliques d'acides gras, les esters de glycérol et les sels, peuvent être des sous-produits des procédés de fabrication du glycérol, comme par exemple les procédés conversion d'huiles ou de graisses d'origine animale ou végétale via des réactions de transestérification, de saponification ou d'hydrolyse, et les procédés de conversion de mono- et polysaccharides et des alcools dérivés, tels que la fermentation, et les procédés thermochimiques tels que l'hydrogénation et l'hydrogénolyse.

- L'invention se rapporte également à un procédé de préparation de la composition comprenant du glycérol et au moins un oligomère de glycérol en une teneur supérieure ou égale à 0,01 et inférieure ou égale à 20 g d'oligomère/kg de composition, comprenant les étapes suivantes :
- a) on soumet une composition comprenant du glycérol dont la teneur en oligomères de glycérol est inférieure à 0,01 g/kg de composition, à une opération de chauffage à une température supérieure ou égale à 25 °C et inférieure à 180 °C, en présence d'un agent basique
 - b) on refroidit ensuite la composition obtenue à l'issue de l'étape a)
 - c) optionnellement, on soumet une fraction de la composition obtenue à l'issue de l'étape (b) à au moins un traitement de purification, de façon à réduire sa teneur en oligomères de glycérol.

Dans le procédé de fabrication de la composition selon l'invention, la composition utilisée à l'étape (a) présente une teneur en oligomères de glycérol souvent inférieure à 0,005 g/kg et fréquemment inférieure ou égale à 0,001 g/kg, l'opération de chauffage est effectuée à une température souvent supérieure à 50 °C, fréquemment supérieure ou égale à 100 °C, couramment supérieure ou égale à 150 °C et spécifiquement supérieure ou égale à 175 °C. L'opération de chauffage est effectuée sous une pression généralement supérieure ou égale à 0,01 bar absolu, souvent supérieure ou égale à 0,05 bar absolu et fréquemment supérieure ou égale à 0,2 bar absolu. La durée de l'opération de chauffage est généralement inférieure ou égale à 8 h, souvent inférieure ou égale à 6 h et fréquemment inférieure ou égale à 4 h. Cette durée est généralement supérieure ou égale à 5 minutes, fréquemment supérieure ou égale à 15 minutes, particulièrement supérieure ou égale à 60 minutes et spécifiquement supérieure ou égale à 120 minutes.

Dans le procédé de fabrication de la composition selon l'invention, la température de l'étape (b) est généralement inférieure ou égale à 50 °C, souvent inférieure ou égale à 40 °C et de façon plus préférée inférieure ou égale à 25 °C.

L'étape de refroidissement est généralement réalisée sur une durée
5 inférieure ou égale à 60 min, souvent inférieure ou égale à 30 min, et
fréquemment inférieure ou égale à 15 min.

Dans le procédé selon l'invention, le composé basique de l'étape a) peut être un composé basique organique ou inorganique. Les composés basiques organiques sont par exemple des amines, des phosphines, des hydroxydes
10 d'ammonium, de phosphonium ou d'arsonium, les carboxylates alcalins et
alcalino-terreux. Les composés basiques inorganiques sont préférés. On entend désigner par composés inorganiques des composés qui ne contiennent pas de
liaison carbone-hydrogène. Le composé basique inorganique peut être
sélectionné parmi les oxydes, les hydroxydes, les carbonates, les
15 hydrogénocarbonates, les phosphates, les hydrogénophosphates et les borates
alcalins ou alcalino-terreux, et leurs mélanges. Les oxydes et les hydroxydes
alcalins et alcalino-terreux sont préférés. Les hydroxydes de sodium et de
calcium sont préférés et l'hydroxyde de sodium est particulièrement préféré.

Dans le procédé selon l'invention, le composé basique peut être sous la
20 forme d'un liquide, d'un solide essentiellement anhydre, d'un solide hydraté,
d'une solution aqueuse et/ou organique ou d'une suspension aqueuse et/ou
organique. Le composé basique est de préférence sous la forme d'un solide
essentiellement anhydre, d'un solide hydraté, d'une solution aqueuse ou d'une
suspension aqueuse. Les solutions d'hydroxyde de sodium sont préférées.

25 Dans ces conditions, le taux de conversion du glycérol, défini comme le
rapport entre la quantité de glycérol converti à l'issue de l'étape b) et la quantité
de glycérol mis en œuvre à l'étape a) est généralement inférieur ou égal à 2 %,
souvent inférieur ou égal à 1 % et fréquemment inférieur ou égal à 0,1 %.

Le glycérol dans la composition soumise à l'étape a) peut avoir été produit
30 au départ de matières premières fossiles et/ou de matières premières
renouvelables, de préférence au départ de matières premières renouvelables,
telles que définies dans la demande WO 2006/100312 au nom de SOLVAY SA
de la page 1, ligne 26, à la page 2, ligne 5. Du glycérol obtenu au départ de
matières premières renouvelables est par exemple du glycérol obtenu dans des
35 procédés de conversion d'huiles et/ou de graisses animales et ou végétales, tels
que des procédés d'hydrolyse, de

saponification, de transestérification, d'aminolyse, d'hydrogénation et des procédés de rupture enzymatique, tels que la transestérification ou l'hydrolyse avec des enzymes de type lipase, tels que décrits dans « Medium and Long-term Opportunities and Risks of the Biotechnological Production of Bulk chemicals from Renewable Resources, The Potential of White Biotechnology, The BREW Project, Final report Prepared under the European Commission's GROWTH Programme (DG Research), Utrecht, September 2006, pp. 29-31 ». Le glycérol obtenu au départ de matières premières renouvelables est par exemple du glycérol obtenu dans des procédés de conversion de mono- et polysaccharides et des alcools dérivés, tels que la fermentation, et les procédés thermochimiques tels que l'hydrogénation et l'hydrogénolyse, comme décrits dans "Industrial Bioproducts: Today and Tomorrow, Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56". Les mono- et polysaccharides, comme par exemple l'amidon, la cellulose, l'hémicellulose, le sucrose, le lactose, le glucose, le galactose, le maltose, l'allose, l'altrose, le mannose, le gulose, l'idose, le talose, le xylose, l'arabinose, le ribose, le lyxose peuvent eux-mêmes être obtenus à partir de la biomasse.

Dans le procédé selon l'invention, le traitement de l'étape optionnelle (c) peut être sélectionné parmi les opérations d'évapoconcentration, d'évapocristallisation, de distillation, de distillation fractionnée, de stripping, d'extraction liquide-liquide et les combinaisons d'au moins deux d'entre-elles.

Ce traitement peut être effectué sous pression réduite.

Par évapoconcentration, on entend désigner un procédé d'évaporation partielle du produit permettant de concentrer le produit résiduaire en espèces moins volatiles. Par évapocristallisation on entend désigner un procédé conduisant à cristalliser un composé en éliminant par vaporisation un composé favorisant sa dissolution dans le milieu. Ces procédés sont décrits le « Perry's Chemical Engineers' Handbook » à la 11^{ème} section de la 7^{ème} édition.

Par distillation, on entend désigner le type de séparation classique en génie chimique et décrit par exemple dans le « Perry's Chemical Engineers' Handbook » à la 13^{ème} section de la 7^{ème} édition.

Par distillation fractionnée, on entend une suite de distillations où le distillat est prélevé en discontinu.

Par stripping, on entend désigner la séparation d'une substance par l'entraînement au moyen de la vapeur d'un corps pur. Dans le procédé selon

l'invention, ce corps peut être n'importe quel composé inerte par rapport au glycérol tel que par exemple la vapeur d'eau, l'air, l'azote et le dioxyde de carbone.

5 Par extraction liquide-liquide on entend la mise en contact avec un solvant immiscible totalement ou partiellement approprié permettant d'extraire sélectivement les composés désirés éventuellement selon un processus à contre courant tels que décrits dans décrits le « Perry's Chemical Engineers' Handbook » à la 15^{ème} section de la 7^{ème} édition.

10 Les traitements de stripping, d'évapoconcentration, d'évapocristallisation, d'extraction liquide liquide et de distillation peuvent être combinés, par exemple dans une colonne de stripping surmontée d'un tronçon de distillation ou dans un évaporateur partiel alimentant une colonne de distillation ou en combinant une extraction liquide-liquide, un stripping du solvant résiduaire contenu dans le flux enrichi en glycérine et une distillation du solvant enrichi en composés extraits.

15 Les diols, mono alcools et les éthers alkylés du glycérol sont récupérés dans la première fraction distillée, évaporée ou strippée, la composition purifiée à base de glycérol constitue une coupe intermédiaire du traitement de distillation, d'évaporation ou de stripping. Les oligomères de glycérol constituent le résidu du traitement.

20 Lorsque le traitement consiste en une évaporation partielle du produit, la température de la coupe intermédiaire du traitement de distillation riche en glycérol est généralement supérieure ou égale à 0 °C, souvent à supérieure ou égale à 80 °C et fréquemment supérieure ou égale à 100 °C. Cette température est généralement inférieure ou égale à 280 °C, souvent inférieure ou égale à 250 °C, et fréquemment inférieure ou égale à 200 °C. La température d'ébullition de la première fraction distillée pauvre en glycérol est généralement supérieure ou égale à -20 °C, souvent supérieure ou égale à -10°C, fréquemment préférée supérieure ou égale à 0 °C. Cette température est généralement au plus
25 égale à la température de la coupe intermédiaire du traitement de distillation riche en glycérol, souvent inférieure d'au moins 5°C à cette température, et
30 particulièrement inférieure d'au moins 10°C à cette température.

Lorsque le traitement s'effectue par extraction liquide-liquide, la température est généralement supérieure ou égale à 20 °C, souvent supérieure ou égale à 40°C, et fréquemment supérieure ou égale à 50°C. Cette température est
35 généralement inférieure ou égale à 200 °C, souvent inférieure ou égale à 150 °C et particulièrement inférieure ou égale à 120 °C.

La pression du traitement, est généralement supérieure ou égale à 0,001 mbar. Cette pression est généralement inférieure ou égale à 1 bar, souvent inférieure ou égale à 0,5 bar, fréquemment inférieure ou égale à 0,3 bar et plus spécifiquement inférieure ou égale à 0,25 bar. Lorsque le traitement comprend une étape séparée d'évaporation, celle-ci est effectuée en générale à une pression inférieure ou égale à 2 bar absolu, souvent à une pression inférieure ou égale à 1 bar absolu, et fréquemment à une pression inférieure ou égale à 0,5 bar absolu. Elle est effectuée en générale à une pression supérieure ou égale à 0,1 mbar, souvent à une pression supérieure ou égale à 0,2 mbar. Lorsque l'étape d'évaporation est combinée à une étape de distillation ou de distillation fractionnée, elle est réalisée à une pression au moins égale à la pression de l'étape réalisée à la plus basse pression, souvent à une pression supérieure d'au moins 10 mbar à la pression de l'étape réalisée à la plus basse pression. L'étape de stripping est effectuée en général à une pression inférieure ou égale à 5 bar, fréquemment inférieure ou égale à 2 bar.

Dans les traitements de distillation avec ou sans stripping, le taux de rebouillage est généralement supérieur ou égal 1 %, souvent supérieur ou égal à 5 % et fréquemment supérieur ou égal à 10 %. Le taux de rebouillage est inférieur ou égal à 99 % et souvent inférieur ou égal à 50 %. Par taux de rebouillage pour une distillation en continu, on entend le débit de la fraction vaporisée au bouilleur par le débit du résidu.

Par taux de rebouillage, pour une distillation fractionnée, en batch, on entend le rapport de la quantité vaporisée par rapport au résidu final.

La proportion de la fraction distillée est généralement inférieure ou égale à 300 g/kg, souvent inférieure ou égale à 100g/kg de la composition comprenant du glycérol.

Le traitement de distillation, de distillation fractionnée ou de stripping peut être précédé ou suivi d'une opération qui peut par exemple, être une décantation, une centrifugation, une filtration, une adsorption ou un échange d'ions. Lorsque c'est une décantation, l'opération peut-être améliorée par passage sur d'un coalesceur. L'opération d'adsorption est souvent une opération d'adsorption sur charbon actif.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication de dichloropropanol dans lequel on fait réagir un composition comprenant du glycérol et au moins un oligomère de glycérol en une teneur supérieure ou égale à 0,01 et inférieure ou égale à 20 g d'oligomère/kg de composition, avec un agent de chloration.

L'agent de chloration comprend généralement du chlorure d'hydrogène. Le chlorure d'hydrogène peut être du chlorure d'hydrogène gazeux, une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène ou un mélange des deux.

L'agent de chloration est tel que décrit dans les demandes de brevet
5 WO 2007/144335, de la page 12, ligne 34, à la page 13, ligne 35,
WO 2005/054167, de la page 4, ligne 32, à la page 5, ligne 18, et
WO 2006/106153, de la page 2, ligne 10, à la page 3, ligne 20, au nom de
SOLVAY SA.

La réaction avec l'agent de chloration peut être effectuée en présence d'un
10 catalyseur, de préférence un acide carboxylique ou un dérivé d'acide
carboxylique, tel que décrit dans la demande de brevet WO 2005/054167, de la
page 6, ligne 24, à la page 7, ligne 35 au nom de SOLVAY SA, et dans la
demande WO 2006/020234, de la page 8, ligne 24, à la page 9, ligne 10, et de la
page 13, ligne 1, à la page 18, ligne 3. Les acides succinique, glutarique,
15 adipique, subérique, sébacique, dodécanoïque, citrique et
butanetetra-carboxylique et leurs dérivés tels que les chlorures d'acide, les
anhydrides, les esters, les sels, les amides et les nitriles sont des exemples de
catalyseurs.

La réaction de chloration est de préférence réalisée dans un milieu
20 réactionnel liquide.

La réaction de chloration peut être effectuée en présence d'un solvant.

Le dichloropropanol formé peut être séparé des autres constituants du
milieu réactionnel par n'importe quel traitement de séparation, par exemple, par
distillation, stripping, extraction ou adsorption. Après ce traitement, les autres
25 constituants du milieu réactionnel peuvent être soumis à des traitements de
séparation supplémentaires. Parmi les autres constituants du milieu réactionnel,
on trouve des produits lourds, tels que par exemple différents isomères chlorés
et/ou estérifiés d'oligomères de glycérol. Les isomères chlorés et/ou estérifiés
d'oligomères du glycérol, et en particulier, les oligomères cycliques de glycérol
30 chlorés et/ou estérifiés contribuent de plus de façon non négligeable à
l'augmentation de la teneur en composés lourds du milieu réactionnel,
nécessitant une augmentation de la fréquence des purges du milieu réactionnel.

L'avantage d'utiliser pour la fabrication du dichloropropanol, une
composition selon l'invention, est la formation réduite de ces produits lourds, en
35 particulier des isomères chlorés et/ou estérifiés d'oligomères du glycérol, et plus

particulièrement des oligomères cycliques de glycérol chlorés et/ou estérifiés, avec pour conséquence une diminution de la fréquence des opérations de purge.

L'invention se rapporte également à un dichloropropanol pouvant être obtenu en faisant réagir une composition comprenant du glycérol et un oligomère de glycérol selon l'invention, avec un agent de chloration.

L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'épichlorhydrine dans lequel on soumet le dichloropropanol obtenu selon le procédé de fabrication du dichloropropanol selon l'invention, à une réaction de déshydrochloration.

Dans le procédé de fabrication d'épichlorhydrine, une autre partie du dichloropropanol peut être obtenue par un procédé autre que la chloration du glycérol. Ce procédé peut être choisi parmi les procédés d'hypochloration du chlorure d'allyle et de chloration de l'alcool allylique.

L'invention se rapporte également à de l'épichlorhydrine pouvant être obtenue en soumettant du dichloropropanol obtenu selon l'invention, à une réaction de déshydrochloration.

L'invention concerne finalement un procédé de fabrication de résines époxy ou d'éthers de glycidyle ou d'esters de glycidyle ou de produits utilisables comme coagulants ou de résines résistant à l'eau ou d'agents de cationisation ou d'agents retardateurs de flamme ou d'ingrédients pour détergents ou d'élastomères de l'épichlorhydrine, dans lequel on soumet de l'épichlorhydrine selon l'invention, à une réaction avec au moins un composé sélectionné parmi les monoalcools, les acides mono carboxyliques, les polyols, les polyamines, les amino alcools, les polyimides, les polyamides, les acides polycarboxyliques, de l'ammoniac, les amines, les polyaminoamides, les polyimines, les sels d'amine, l'acide phosphorique, les sels d'acide phosphorique, les oxychlorures de phosphore, les esters de l'acide phosphorique, les acides phosphoniques, les esters d'acides phosphoniques, les sels d'acides phosphoniques, les acides phosphiniques, les esters d'acides phosphiniques, les sels d'acides phosphiniques, les phosphines oxyde, les phosphines, les alcools éthoxylés, les oxydes d'alkylène ou de phénylène, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux, ou dans lequel on soumet de l'épichlorhydrine selon l'invention à une réaction d'homopolymérisation.

L'invention se rapporte enfin à l'utilisation de l'épichlorhydrine selon l'invention dans la fabrication de résines époxy ou d'éthers de glycidyle ou d'esters de glycidyle ou de produits utilisables comme coagulants ou de résines

2929611

- 13 -

résistant à l'eau ou d'agents de cationisation ou d'agents retardateur de flamme
ou d'ingrédients pour détergent ou d'élastomères de l'épichlorhydrine.

REVENDICATIONS

1. Composition comprenant du glycérol et au moins un oligomère de glycérol en une teneur supérieure ou égale à 0.01 et inférieure ou égale à 20 g d'oligomère/kg de composition.
- 5 2. Composition selon la revendication 1 dans lequel l'oligomère de glycérol est un dimère de glycérol.
3. Composition selon la revendication 2 dans lequel le dimère de glycérol est sélectionné parmi les dimères de glycérol de structure linéaire, les dimères de glycérol de structure ramifiée et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux.
- 10 4. Procédé de préparation de la composition conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 3, comprenant les étapes suivantes :
- a) on soumet une composition comprenant du glycérol dont la teneur en oligomères de glycérol est inférieure à 0,01 g/kg de composition, à une opération de chauffage à une température supérieure ou égale à 25 °C et
- 15 inférieure à 180 °C, en présence d'un agent basique
- b) on refroidit ensuite la composition obtenue à l'issue de l'étape a)
- c) optionnellement, on soumet une fraction de la composition obtenue à l'issue de l'étape (b) à au moins un traitement de purification, de façon à réduire sa teneur en oligomères de glycérol.
- 20 5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel le traitement de purification est sélectionné parmi les opérations d'évapoconcentration, d'évapocristallisation, de distillation, de distillation fractionnée, de stripping, d'extraction liquide-liquide et les combinaisons d'au moins deux d'entre-elles
- 25 6. Procédé de fabrication de dichloropropanol dans lequel on fait réagir une composition comprenant du glycérol conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 3, avec un agent de chloration.
7. Dichloropropanol pouvant être obtenu en faisant réagir une composition comprenant du glycérol conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 3, avec un agent de chloration.

8. Procédé de fabrication d'épichlorhydrine comprenant le procédé de la revendication 6, dans lequel on soumet le dichloropropanol obtenu à une réaction de déshydrochloration.

5 9. Epichlorhydrine pouvant être obtenue en soumettant du dichloropropanol conforme à la revendication 7 à une réaction de déshydrochloration.

10 10. Procédé de fabrication de résines époxy ou d'éthers de glycidyle ou d'esters de glycidyle ou de produits utilisables comme coagulants ou de résines résistant à l'eau ou d'agents de cationisation ou d'agents retardateurs de flamme ou d'ingrédients pour détergents ou d'élastomères de l'épichlorhydrine, comprenant le procédé de la revendication 8 dans lequel on soumet l'épichlorhydrine, à une réaction avec au moins un composé sélectionné parmi les monoalcools, les acides mono carboxyliques, les polyols, les polyamines, les amino alcools, les polyimides, les polyamides, les acides polycarboxyliques, de 15 l'ammoniac, les amines, les polyaminoamides, les polyimines, les sels d'amine, l'acide phosphorique, les sels d'acide phosphorique, les oxychlorures de phosphore, les esters de l'acide phosphorique, les acides phosphoniques, les esters d'acides phosphoniques, les sels d'acides phosphoniques, les acides phosphiniques, les esters d'acides phosphiniques, les sels d'acides 20 phosphiniques, les phosphines oxyde, les phosphines, les alcools éthoxylés, les oxydes d'alkylène ou de phénylène, et les mélanges d'au moins deux d'entre-eux, ou dans lequel on soumet de l'épichlorhydrine selon l'invention à une réaction d'homopolymérisation.

25 11. Utilisation de l'épichlorhydrine conforme à la revendication 9 dans la fabrication de résines époxy ou d'éthers de glycidyle ou d'esters de glycidyle ou de produits utilisables comme coagulants ou de résines résistant à l'eau ou d'agents de cationisation ou d'agents retardateur de flamme ou d'ingrédients pour détergent ou d'élastomères de l'épichlorhydrine.